

## 제올라이트 종류에 따른 유리지방산 제거 특성

장 덕례<sup>1)</sup>, 오성화<sup>2)</sup>

### Removal of Free Fatty Acid in used oil on Zeolite Catalysts

Duk-Rye Chang, Sung-Hwa Oh

**Key words** : Biodiesel(바이오디젤), Free fatty acid(유리지방산), Zeolite(제올라이트), 에스테르화(esterification)

**Abstract** : 자원 재활용 및 에너지 생산관점에서 폐유로부터 환경친화적인 연료인 바이오디젤에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 폐유내 함유된 유리지방산 및 수분에 의해 효율적인 에스테르화 반응이 어렵기 때문에 이를 전처리 단계에서 제거되어야 한다. 본 연구에서는 폐유내 유리지방산을 효과적으로 제거하기 위하여 회분식 반응기에서 제올라이트 촉매의 종류에 의한 세공구조와 산성도 변화에 따른 유리지방산 전환반응에 미치는 영향을 조사해 보았다.

제올라이트 촉매의 유리지방산 전환율은 세공구조와 산성도에 따라 큰 차이를 나타내었다. 유리지방산 전환율은 FAU < MOR < MFI < BEA의 순으로 높았다. 제올라이트의 세공구조는 1차원적인 구조를 가질 경우 탄소침적이 일어나지만 3차원적인 세공구조를 가지는 경우 탄소침적에 의한 촉매의 활성저하가 감소된다. 또한 제올라이트의 산성도에 따른 특성으로는 유리지방산의 전환반응에는 중간정도의 산세기를 가진 촉매가 유리함을 확인하였다.

그러므로 폐유로부터 유리지방산을 제거하기 위한 우수한 제올라이트 촉매로는 BEA 제올라이트 촉매임을 확인하였다.

## 1. 서론

지구환경보호와 고유가의 지속으로 대체연료 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 다양한 대체연료중에서도 재생성이 가능한 바이오매스로부터 생산되는 바이오 연료는 환경 친화적이면서도 자원고갈 문제가 없다는 장점을 가지고 있다. 특히 바이오 연료는 기존차량에 직접 사용이 가능하여 수송용 연료로서 상업화되고 있다<sup>1,2)</sup>.

그러나 현재 바이오 디젤 생산 원료로 사용되는 식용유는 원유와 마찬가지로 해외에서 수입되고 있으며 곡물가격의 상승으로 바이오 디젤의 생산원가가 높아지게 하는 주 원인이다. 따라서 자원 재활용 및 에너지 생산관점에서 폐식용유로부터 바이오 디젤의 생산 원료로 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 폐식용유를 이용한 바이오 디젤 생산에서 폐식용유내 함유된 유리지방산 및 수분 등 불순물에 의해 바이오디젤의 생산의 효율적인 전이에스테르화 반응이 어렵다. 특히 폐식용유내 유리지방산은 염기촉매와 중화반응에 의해 염을 생성하여 촉매의 소모량을 증가시키거나 바이오 디젤과 글리세롤의 분리를 어렵게 하여 바이오 디젤 생산수율을 감소시킨다<sup>3)</sup>.

그런데 최근 유리지방산 함량이 높은 폐식용

유에서 알칼리 촉매 보다 산 촉매에서 에스테르화 반응이 효과적임을 보고된바 있어 산 촉매를 이용한 유리지방산 제거에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

고체산 촉매로써 액상 촉매반응에 적용할 수 있는 촉매로 산성이 강한 제올라이트는 긴 탄화수소의 생성이 세공구조로 인해 억제되고 산세기가 강해 액상촉매반응에 가능성이 높다. 특히 세공이 구부러져서 탄소침적이 억제되고 산세기 조절이 가능한 BEA 나 MFI 제올라이트에서 액상 촉매반응이 빠르게 진행된다.

제올라이트는 종류에 따라 산성도 및 세공구조를 지니고 있다. 이러한 특성으로 제올라이트는 크래킹, 촉매개질, 알킬화, 이성질화, 고분자 물질 분해반응 등 여러 공정에 촉매로 사용되고 있다.

1) 한국생산기술연구원 광주연구센터  
E-mail : drchang@kitech.re.kr  
Tel : (062)600-6130 Fax : (062)600-6179

2) 한국생산기술연구원 광주연구센터  
E-mail : osh478@kitech.re.kr  
Tel : (062)600-6132 Fax : (062)600-6179

본 연구에서는 폐유지를 바이오티젤 원료로 사용할 경우 전처리공정에서 제거되어야 할 유리지방산의 전환반응에 대한 효과적인 고체산 촉매로써 제올라이트의 종류에 따른 특성을 파악하고자 하였다. 사용된 제올라이트 촉매로는 고분자액상반응에 널리 사용되는 MFI, FAU, MOR, BEA 제올라이트 촉매를 사용하여 폐유지내 유리지방산의 에스테르화 반응에 미치는 제올라이트 촉매의 세공구조 및 산성도에 따른 유리지방산 제거 특성을 조사해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1 제올라이트 촉매준비 및 특성평가

제올라이트는 전남대에서 제공받아 550℃에서 5시간 이상 소성후 사용하였다.

① X선 회절분석 (XRD): X-선 회절분석기 (Rigaku D/Max Ultima III)로 CuK와 Nifilter를 사용하여 40kV와 40mA에서 X선 회절패턴을 그려 촉매의 결정구조를 조사하였다.

② 입자모양과 조성

합성 MFI 제올라이트의 입자 모양과 조성은 FE-SEM(S-4700 Hitachi, Japan)과 이에 장착된 EDX(JSM-6460LV, JEOL, UK)로 조사하였다.

③ 질소흡착등온선

촉매를 300℃에서 1시간 배기한 후 표면적 측정장치 (KICT SPA 3000, Korea)를 이용하여 액체 질소 온도에서 질소 흡착 등온선을 그렸다.

④ 암모니아 승온탈착 (NH<sub>3</sub>-TPD)

암모니아 승온탈착장치(BELCAT)을 이용하여 Si/Al 몰비에 따른 제올라이트의 산성도를 측정하였다. 제올라이트는 550℃에서 1시간 헬륨기류에서 배기시킨 후 150℃에서 암모니아를 펄스로 보내어 충분히 포화되도록 흡착시켰다. 물리흡착된 암모니아를 제거하기 위해 헬륨유속을 200ml/min으로 늘려 같은 온도에서 1시간 배기시킨 후 10℃/min속도로 600℃까지 승온시키면서 열전도도 검출기(TCD)로 암모니아 탈착량을 측정하여 승온탈착곡선을 그렸다.

### 2.2 유리지방산 제거실험 및 산가 측정

유리지방산 제거실험은 온도와 교반이 가능한 250ml급 가압 회분식 반응기를 제작하여 실험하였다. 모사 폐유지는 실험용 대두유에 일정량 메탄올(99%, Aldrich)과 올레익산(90%, Aldrich)을 혼합하여 사용하였다. 반응 전후의 반응물과 생성물의 산가는 En ISO 661 규격에 의한 방법을 따랐다.

산가와 유리지방산 전환율은 아래 식에 의해 구하였다.

Acid Value (mgKOH/g)

$$= \frac{(V_1 - V_0) \times C_{KOH} \times 56.1}{m}$$

여기서, V<sub>1</sub>: 시료 적정에 소요된 KOH 양(ml)  
V<sub>0</sub>: 바탕 시험 적정에 소요된 KOH 양(ml)  
C<sub>KOH</sub>: KOH 용액의 몰 농도 (mol/L)  
m: 시료의 질량(g)

Conversion of FFA (%)

$$= \frac{A V_i - A V_f}{A V_i} \times 100$$

여기서, AV<sub>i</sub>: 원료내 산가  
AV<sub>f</sub>: 반응물의 산가

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 제올라이트 종류에 따른 유리지방산 제거 특성

이 연구에서는 제올라이트 종류에 따라 산성도 차이가 크고, 세공구조가 다르기 때문에 촉매 작용이 크게 다르게 나타날 것으로 생각하여 폐유지내 유리지방산 전환율에 미치는 영향을 조사해 보았다.

그림 1, 2와 표 1에 사용한 제올라이트의 세공구조 및 산성도에 대해 나타내었다.

제올라이트 종류에 따른 폐유지내 유리지방산 전환율에 따른 변화를 그림 3에 나타내었다. 제올라이트 촉매의 유리지방산 전환율은 세공구조와 산성도에 따라 큰 차이를 나타내었다. 유리지방산 전환율은 FAU < MOR < MFI < BEA의 순으로 높았다.

MOR 제올라이트 촉매는 세공이 1차원의 선형이고 산세기가 크기 때문에 소량의 탄소침적으로도 세공이 막힌다. 그리고 FAU 제올라이트는 supercage에서 탄소침적으로 인한 활성저하가 심하다. 반면 MFI 제올라이트는 세공은 작지만 지그재그 구부러진 형태의 세공구조로 인한 탄소침적이 잘 일어나지는 않지만 세공내 확산이 어려워 전환율은 낮다. 반면 BEA 제올라이트의 세공은 12개 탄소고리로 이루어져서 세공이 크고, 구부러진 모양이다. 세공이 크기 때문에 확산이 용이하고 산세기가 중간정도이기 때문에 유리지방산 전환율이 가장 우수한 특성을 나타내었다.

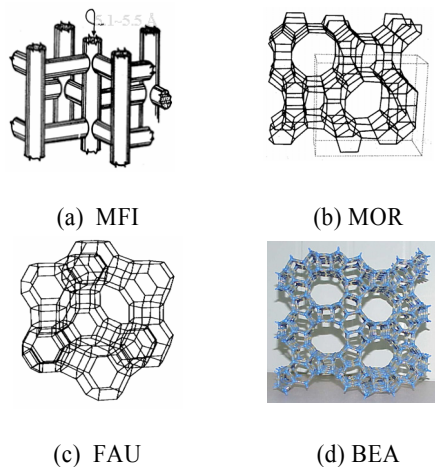


Fig. 1 Structure of zeolites

Table 1 Structural and compositional properties of the zeolites

Zeolite	Si/Al ratio (-)	Pore topology	Pore Size (Å)
MFI	25	10-oxygen ring	5.1× 5.5 [100] 5.3× 5.6 [010]
MOR	10	12-oxygen ring 8-oxygen ring	6.5× 7.0 [001] 2.6× 5.7 [100]
FAU	2.7	12-oxygen ring	7.4× 7.4 [111]
BEA	75	12-oxygen ring	6.6× 6.7 [100] 5.6× 5.6 [001]

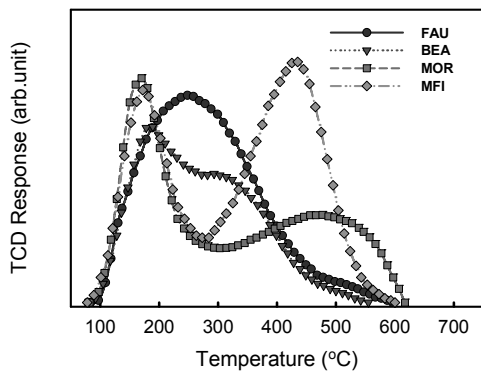


Fig. 2 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of the zeolites.

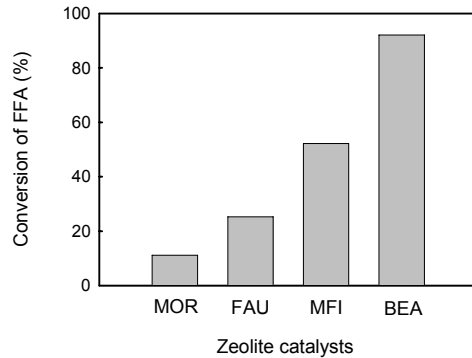


Fig. 3 Conversion of FFA on various zeolite catalysts  
Table 1 Conversion of FFA and NH<sub>3</sub>-TPD

#### 4. 결론

모사 폐유로부터 제올라이트의 종류의 세공구조와 산성도에 따른 유리지방산의 에스테르화 전환반응에 미치는 영향을 조사해 보았다.

제올라이트 촉매의 유리지방산 전환율은 세공구조와 산성도에 따라 큰 차이를 나타내었다. 유리지방산 전환율은 FAU < MOR < MFI < BEA의 순으로 높았다.

세공구조는 1차원적인 구조를 가질 경우 탄소 침적이 일어나지만 3차원적인 세공구조를 가지는 경우 탄소침적에 의한 촉매의 활성저하가 감소된다.

또한 제올라이트의 산성도에 따른 특성으로는 유리지방산의 전환반응에는 중간정도의 산세기를 가진 촉매가 유리함을 확인하였다.

그러므로 폐유로부터 유리지방산을 제거하기 위한 우수한 제올라이트 촉매로는 BEA 제올라이트 촉매임을 확인하였다.

#### 후기

본 연구는 한국생산기술연구원 초경량신소재기술개발사업 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] Widyan, M. I., Shyokh, A. O., 2002, "Expeimental evaluation of the transestrification of waste palm oil into biodiesel", *Biores.Technol.*, 85, 253-256.
- [2] Alcantara, R.A.;canoira, L.Fidalgo, E; Franco, M.J. Navarro, A. 200, " Catalytic production of biodiesel from soy bean oil, used frying oil and tallow" *biomass &Bioenergy*", 18,515-527
- [3] Vicent, G., Martinez, M., Aracil, J., 2004. "International biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems", *Bioresource Techno.* 92,297-305